

SYSTEM:OS - DIALOG OneSearch

File 350:Derwent World Pat. 1963-1980/UD=9604

(c) 1996 Derwent Info Ltd

File 351:DERWENT WPI 1981-1995/UD=9604;UA=9551;UM=9544

(c)1996 Derwent Info Ltd

12/29/1 (Item 1 from file: 350)

DIALOG(R)File 350:Derwent World Pat.

(c) 1996 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

000599549 WPI Acc No: 68-32991P/01

XRAM Acc No: C68-P32991

Coloration of textile materials and foils by coating the materials with a colored film, which process consists in treating the materials with an aq.

Patent Assignee: ( ) ; ( ) FARBERWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week
DE 1240811	A	000000	6801 (Basic)

Abstract (Basic): Coloration of textile materials and foils by coating the materials with a colored film, which process consists in treating the materials with an aq. preparation containing (A) a reaction product of diketene with a modified polyvinyl alcohol which is a graft copolymer of a vinyl ester of 1-4C carboxylic acids a polyalkylene glycol having a mol. wt. within the range of 400 and 1,500,000 and having 2 to 4 carbon atoms in the alkylene units, the vinyl ester groups of the graft copolymer being saponified in an amount of 20 to 100%, calculated on the weight of the ester groups contained in the graft copolymer, and (B) a stabilized diazonium compound, and heating the materials to a temperature from about 90 deg.C. to about 200 deg.



# AUSLEGESCHRIFT

## 1240 811

Int. Cl.: D 06 p  
D 06 q

Deutsche Kl.: 8 m - 12

Nummer: 1 240 811  
Aktenzeichen: F 34749 IV 6/28 m  
Anmeldetag: 22. August 1961  
Auslegetag: 24. Mai 1967

NOV 8 1967

1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von echten Färbungen und Drucken auf Fasermaterialien und Flächengebilden, bei dem nicht ein Farbstoff, sondern ein durch chemische Reaktionen in sich gefärbtes Kunstharz auf dem Substrat fixiert wird.

Es wurde gefunden, daß man Färbungen und Drucke mit sehr guter Naß- und Trockenreinigungsbeständigkeit auf Fasermaterialien und Folien erhält, wenn man auf die Materialien Zubereitungen wie Druckpasten oder Klotzflotten aufbringt, die Umsetzungsprodukte von Diketen mit durch Polyalkylenglykol bzw. Polyalkylenoxyd modifizierten Polyvinylalkoholen, stabilisierte Diazoniumverbindungen und vorteilhaft außerdem Aminoplastvorkondensate, deren Methylolreste partiell oder vollständig veräthert sein können, enthalten. Die Fixierung der Färbungen und Drucke kann wahlweise durch einen neutralen oder sauren Dampfprozeß bei Temperaturen von etwa 90 bis etwa 120°C während etwa 5 bis 10 Minuten oder durch trockenes Erhitzen auf höhere Temperaturen, vorzugsweise während 30 Sekunden bis 10 Minuten auf Temperaturen oberhalb 100°C je nach Art des Fasermaterials bis etwa 200°C, erfolgen. In beiden Fällen kann im Anschluß daran etwa 1 Minute lang bei etwa 95 bis 100°C mit einer Lösung von etwa 2 bis 5 g/l Formaldehyd nachbehandelt werden. Schließlich wird wie üblich geseift und gespült. Die Fixierung kann auch durch Dämpfen unter den obengenannten Bedingungen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Formaldehyd vorgenommen werden, wodurch ein Verfahrensschritt, die Nachbehandlung mit Formaldehyd, eingespart wird.

Bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung kann das Verhältnis, in dem die einzelnen Komponenten zur Anwendung gelangen, in weiten Grenzen schwanken. Die Menge der Diazoniumverbindungen richtet sich in erster Linie nach der Tiefe der gewünschten Färbung. Im allgemeinen kommen auf 1 Gewichtsteil des Umsetzungsproduktes von Diketen mit modifizierten Polyvinylalkoholen etwa 0,05 bis 0,5 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 Gewichtsteile, der stabilisierten Diazoniumverbindungen sowie gegebenenfalls 0,5 bis 1,5 Gewichtsteile der Aminoplastvorkondensate zur Anwendung.

Bei dem vorstehend genannten Umsetzungsprodukten von Diketen mit modifizierten Polyvinylalkoholen handelt es sich um Produkte, die einen hohen Gehalt an Acetessigestergruppen aufweisen und die man erhält, wenn man an Stelle von reinem oder partiell verestertem Polyvinylalkohol, wie es in der deutschen Patentschrift 940 680 beschrieben ist, gemäß dem

U.S. PATENT OFFICE

Verfahren zur Herstellung gefärbter Kunstharzfilme auf Fasermaterialien und Flächengebilden

Anmelder:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft  
vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt/M.

Als Erfinder benannt:

Dipl.-Chem. Dr. Gerhard Pfeiffer,  
Kelkheim (Taunus);  
Dipl.-Chem. Dr. Helmut Schmidt,  
Murray Hill, N. J. (V. St. A.);  
Kurt Stetzelberg, Frankfurt/M.-Sindlingen;  
Dipl.-Chem. Dr. Fritz Winkler,  
Kelkheim (Taunus)

2

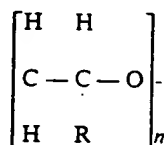
Verfahren der britischen Patentschrift 1 009 473 solche Polyvinylalkohole mit Diketen umgesetzt, die durch Polyalkylenglykol bzw. Polyalkylenoxyd im Molekül modifiziert sind. Derartige modifizierte Polyvinylalkohole, die als Ausgangsmaterial zur Umsetzung mit Diketen dienen, können z. B. gewonnen werden a) durch Oxalkylierung von Polyvinylalkoholen, z. B. nach dem Verfahren der USA.-Patentschrift 2 844 570 oder nach dem Verfahren der belgischen Patentschrift 614 672, oder b) durch vollständige oder teilweise Verseifung des Polyvinylesteranteils von Pfropfpolymerisaten von Vinylester, vorzugsweise Vinylacetat auf Polyalkylenglykole.

Die Herstellung der unter b) genannten Ausgangspolymerisate und deren Verseifungsprodukte kann z. B. nach Methoden erfolgen, wie sie in der deutschen Patentschrift 1 077 430, in der deutschen Auslegeschrift 1 110 419, in der deutschen Patentschrift 1 081 229, in der deutschen Patentschrift 1 094 457 und in der belgischen Patentschrift 604 624 beschrieben sind.

Vorzugsweise kommen die nach den Verfahren der deutschen Patentschriften 1 081 229 und 1 094 457 erhältlichen Pfropfpolymerisate mit K-Werten von etwa 15 bis etwa 120 (nach Fikentscher, Cellulose Chemie [1932], Bd. 13, S. 58) zur Anwendung, bei denen die Vinylestereinheiten völlig oder teilweise durch Alkoholyse in Vinylalkoholeinheiten umgewandelt sind. Hierbei werden Vinylester gesättigter, 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltender Carbon-

säuren, wie z. B. Vinylacetat, in Gegenwart von Polyalkylenglykolen als Trunkpolymer mit Molgewichten von etwa 400 bis 1500000, vorzugsweise 1000 bis 500000, wie z. B. Polyäthylenglykole, Polypropylenglykole oder auch oxäthylierter Polypropylenglykole, sowie höheren Homologen des Polypropylenglykols oder Mischungen dieser Polyalkylenglykole durch radikalische Polymerisation in homogener Phase polymerisiert und anschließend die Vinylesterkomponente des Pfropfpolymerisates teilweise oder vollständig verseift. Die Verseifung der Vinylestergruppen kann nach den bekannten Verfahren in jeweils gewünschter Weise teilweise oder vollständig, vorzugsweise zu 20 bis 100 Gewichtsprozent der im Pfropfpolymer enthaltenen Estereinheiten, erfolgen.

Die nach den genannten Verfahren hergestellten modifizierten Polyvinylalkohole enthalten somit neben Vinylalkoholgruppen und gegebenenfalls Vinylestergruppen Elemente der Formel



eventuell mit einer endständigen OH-Gruppe. Hierbei bedeutet R Wasserstoff, einen Alkylrest mit vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest, vorzugsweise einen einkernigen Arylrest;  $n$  bedeutet eine ganze Zahl zwischen 10 und 50000, vorzugsweise zwischen 20 und 10000.

Zur Anwendung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kommen für die Umsetzung mit Diketen vorzugsweise solche modifizierten Polyvinylalkohole in Betracht, bei denen der Anteil der Oxalkyleinheiten der obengenannten Formel etwa 15 bis 60 Gewichtsprozent, vorzugsweise 20 bis 55 Gewichtsprozent, beträgt. Die Umsetzung der modifizierten Polyvinylalkoholen mit Diketen wird z. B. nach den aus der Patentschrift 940 680 oder der britischen Patentschrift 1 009 473 bekannten Verfahren in organischen Säuren, z. B. Eisessig, mit schwach basischen oder sauren Katalysatoren bei Temperaturen von etwa 40 bis 90°C vorgenommen.

Als stabilisierte Diazoniumverbindungen kommen in erster Linie die als Echtfärbesalze vorliegenden Verbindungen in Betracht (vergleiche z. B. Ullmann, Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage (1954), Bd. 5, S. 795 bis 797, und Bd. 4, S. 138 und 139).

Als gegebenenfalls partiell oder vollständig verätherte Aminoplastvorkondensate kommen insbesondere solche aus 1 Mol Harnstoff und 1 bis 4 Mol Formaldehyd oder aus 1 Mol Melamin und 1 bis 6 Mol Formaldehyd, wie z. B. Mono-, Di-, Trimethylolharnstoff, Mono-, Di-, Penta- und Hexamethylolmelamin, in Betracht, deren Methylolreste ganz oder partiell mit niedermolekularen Alkoholen veräthert sein können. Es können auch Mischungen der Aminoplastbildner eingesetzt werden. Für die Verätherung kommen niedere mono- oder bifunktionelle aliphatische Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, Äthylenglykol und Butandiol-1,4 oder Gemische dieser Alkohole, in Frage.

Beim Drucken werden die farbgebenden Komponenten der stabilisierten Diazoniumverbindungen der

aus ketenisierten Polyvinylalkoholderivaten und einem Verdickungsmittel, wie z. B. Tragant, Alginat, Stärke, Pflanzengummi, einer Benzinemulsion od. dgl. sowie gegebenenfalls Aminoplastvorkondensaten bestehenden Druckpaste beigemischt. Es ist jedoch auch möglich, zunächst die aus den obengenannten zwei bzw. drei Komponenten bestehende Druckpaste auf das Substrat aufzubringen und anschließend durch Eintauchen des so bedruckten Materials in eine Diazoniumsalzlösung an den vorgedruckten Stellen zu kuppeln.

Für eine Färbung kann in analoger Arbeitsweise das zu färbende Material mit einer das ketenisierte Polyvinylalkoholderivat und gegebenenfalls ein Aminoplastvorkondensat enthaltenden Lösung imprägniert und anschließend durch Klotzen mit einer Diazoniumsalzlösung angefärbt wird. Es kann jedoch auch eine Klotzflotte verwendet werden, die bereits die stabilisierten Diazoniumverbindungen und somit alle zwei bis drei Komponenten enthält.

Die Fertigstellung erfolgt wie beschrieben durch Dämpfen oder Thermofixieren und gegebenenfalls nachträgliches Behandeln mit Formaldehyd oder aber durch Dämpfen in Gegenwart von Formaldehyd.

Als zu bedruckendes oder zu färbendes Material seien Fasern und Flächengebilde, wie z. B. Gewebe, Gewirke, Gestricke, Faservliese u. dgl. aus nativer oder regenerierter Cellulose, acetylierter Cellulose, Wolle, Seide oder vollsynthetischen Fasern, wie z. B. Polyamid-, Polyester-, Polyacrylnitril- und Polyvinylchloridfaser, ferner Glasfasern oder Asbest, Folien aller Art, z. B. auf Basis von Cellulose oder von synthetischem Material, sowie Papier, Pappe u. dgl. genannt.

Nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung werden Färbungen und Drucke von guten Echtheiten und angenehmem Griff erhalten.

Es ist bereits bekannt, daß die Umsetzungsprodukte von Diketen mit Polyvinylalkoholen, bei denen es sich übrigens um wasserunlösliche Produkte handelt, mit aromatischen Diazoniumverbindungen unter Bildung gefärbter Kunstharze reagieren. Hieraus war jedoch das Verfahren der vorliegenden Erfindung nicht herzuleiten. Darüber hinaus führt die Verwendung der Diketen-Umsetzungsprodukte der modifizierten Polyvinylalkoholen, bei denen es sich um wasserlösliche Produkte handelt, im Rahmen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung zu gefärbten Kunstharzfilmen, die einen weichen Griff und eine größere Elastizität besitzen und deshalb waschbeständiger und reibfester sind als die Filme, die sich mit den bekannten aus Polyvinylalkoholen und Diketen erhältlichen Produkten herstellen lassen.

#### Beispiel 1

Ein Baumwollgewebe wird mit einer Druckpaste folgender Zusammensetzung bedruckt:

200 Gewichtsteile eines gemäß Beispiel 1 der deutschen Patentanmeldung F 34533 IVd/39c mit Diketen umgesetzten modifizierten Polyvinylalkohols in etwa 25%iger wäßriger Lösung,

30 Gewichtsteile einer 80%igen wäßrigen Lösung von Dimethylolharnstoff, der pro Mol Vorkondensat mit 1 Mol Methanol und 1 Mol Butandiol-1,4 veräthert ist,

- 10 Gewichtsteile des durch Zinkchlorid stabilisierten Diazoniumchlorids des 5-Amino-2-benzoylamino-1,4-diäthoxybenzol-chlorhydrats und
- 760 Gewichtsteile einer unten beschriebenen Öl-in-Wasser-Emulsion.
- 1000 Gewichtsteile

Nach dem Drucken und Trocknen wird 5 Minuten auf 150°C erhitzt, anschließend 1 Minute bei 95°C mit 2 g/l Formaldehydlösung (40%ig) nachbehandelt und hierauf gespült und getrocknet. Der lebhaft, stichiggelbe Druck zeichnet sich durch angenehmen Riff und gute Echtheit aus.

Herstellung der Öl-in-Wasser-Emulsion in einer Lösung von:

- 3,3 Gewichtsteilen des Umsetzungsproduktes von 1 Mol Triisobutylphenol mit 13 Mol Äthylenoxyd in
- 146,7 Gewichtsteilen Wasser werden mit dem Schnellrührer
- 850 Gewichtsteile Testbenzin vom Siedebereich 190 bis 230°C einmulgiert.
- 1000 Gewichtsteile

#### Beispiel 2

Mit einem Gemisch aus

- 200 Gewichtsteilen des im Beispiel 1 beschriebenen ketenisierten Polyvinylalkoholderivates,
- 30 Gewichtsteilen des ebenfalls in Beispiel 1 erwähnten Verätherungsproduktes aus Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensat,
- 10 Gewichtsteilen des durch  $ZnCl_2$  stabilisierten Diazoniumchlorids aus 1-Methyl-2-benzoylamino-4-methoxy-5-aminobenzol-chlorhydrat und
- 760 Gewichtsteilen der vorstehend beschriebenen Öl-in-Wasser-Emulsion
- ein Zellwollgewebe bedruckt. Nach dem Trocknen wird unter gleichzeitiger Anwesenheit von 40%iger Formaldehydlösung 10 Minuten bei 102°C gedämpft. Nach dem Spülen und Trocknen erhält man einen stichiggelben Druck von sehr guten Echtheiten und weichem Griff.

#### Beispiel 3

- Ein Baumwollgewebe wird mit einer Paste der folgenden Zusammensetzung bedruckt:
- 200 Gewichtsteile des im Beispiel 1 beschriebenen Umsetzungsproduktes von Diketen mit teil-

verseiftem Pfropfpolymerisat, bestehend aus 51,3% Vinylalkohol-, 21,7% Polyäthylenglykol- und 27% Vinylacetateinheiten.

- 30 Gewichtsteile einer etwa 80%igen wäßrigen Lösung eines mit 1 Mol Methanol und 1 Mol Butandiol-1,4 verätherten Dimethylolharnstoffes und

- 770 Gewichtsteilen der vorstehend beschriebenen Öl-in-Wasser-Emulsion.

Nach dem Trocknen wird mit einer Lösung von 10 Gewichtsteilen des stabilisierten Diazoniumchlorids von 2-Amino-4-methoxy-5-methyl-2'-chlor-4'-nitro-1,1'-azobenzol in 990 Gewichtsteilen Wasser bei Zimmertemperatur geklotzt und anschließend 5 Minuten auf 150°C erhitzt. Hierauf wird 1 Minute bei 95°C mit 2 g/l Formaldehydlösung nachbehandelt, dann gut gespült, geseift, wieder gespült und getrocknet. Man erhält an den vorgedruckten Stellen einen roten Kunstharzfilm von sehr guten Echtheiten und angenehmem Griff.

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zum Färben und Bedrucken von Fasermaterialien und Flächengebilden, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Materialien Druckpasten oder Klotzflotten aufbringt, die Umsetzungsprodukte von Diketen mit durch Polyalkylenglykol bzw. Polyalkylenoxyd modifizierten Polyvinylalkoholen und stabilisierte Diazoniumverbindungen sowie gegebenenfalls außerdem Aminoplastvorkondensate, die partiell oder vollständig veräthert sein können, enthalten, zur Fixierung neutral oder sauer dämpft oder kurze Zeit auf hohe Temperaturen erhitzt und wie üblich fertigstellt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzungsprodukte von Diketen mit modifizierten Polyvinylalkoholen und gegebenenfalls Aminoplastvorkondensate einerseits und die stabilisierten Diazoniumverbindungen andererseits getrennt aufbringt, indem die Materialien zuerst mit einer Lösung oder Druckpaste behandelt werden, welche die ketenisierten Polyvinylalkoholderivate und gegebenenfalls die Aminoplastvorkondensate enthält und anschließend durch Behandlung mit einer Lösung der stabilisierten Diazoniumverbindungen anfärbt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fixierung durch Dämpfen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Formaldehyd vornimmt oder anschließend an die Fixierung bei erhöhter Temperatur mit einer Formaldehydlösung nachbehandelt.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Deutsche Auslegeschrift Nr. 1 075 089.